

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-221444

(43)Date of publication of application : 05.08.2003

(51)Int.Cl.

C08G 73/22
B05D 5/12
C09D179/00
G03F 7/022
G03F 7/037

(21)Application number : 2002-337804

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 21.11.2002

(72)Inventor : UEDA MITSURU
EBARA KAZUYA
MIYAGAWA KENJI
YAMANAKA KAZUO
YONEHARA YOICHI

(30)Priority

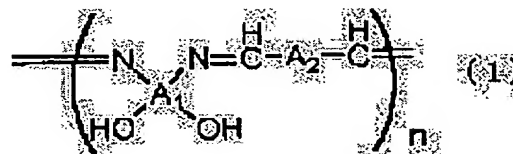
Priority number : 2001359242 Priority date : 26.11.2001 Priority country : JP

(54) POLYBENZOXAZOLE PRECURSOR AND COATING COMPOSITION USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high purity polyoxazole precursor containing no ionic product.

SOLUTION: The polyoxazole precursor has repeating units represented by general formula (1), wherein A1 denotes a quadrivalent aromatic group, wherein N and OH to which A1 is linked make a pair and A and OH in each pair are linked to adjacent carbons on the same aromatic ring; A2 denotes a bivalent organic group; and n is a number of 2 to 300.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-221444

(P2003-221444A)

(43) 公開日 平成15年8月5日 (2003.8.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 8 G 73/22		C 0 8 G 73/22	2 H 0 2 5
B 0 5 D 5/12		B 0 5 D 5/12	D 4 D 0 7 5
C 0 9 D 179/00		C 0 9 D 179/00	4 J 0 3 8
G 0 3 F 7/022		G 0 3 F 7/022	4 J 0 4 3
7/037		7/037	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 22 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-337804(P2002-337804)
 (22) 出願日 平成14年11月21日 (2002. 11. 21)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-359242(P2001-359242)
 (32) 優先日 平成13年11月26日 (2001. 11. 26)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001409
 関西ペイント株式会社
 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
 (72) 発明者 上田 充
 東京都江東区越中島1-3-17-603
 (72) 発明者 江原 和也
 神奈川県横浜市青葉区松風台21-13 松風
 学舎北棟N115号
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉 (外2名)

最終頁に続く

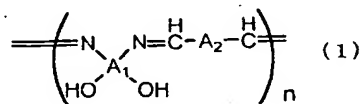
(54) 【発明の名称】 ポリベンゾオキサゾール前駆体及びそれを用いた被覆用組成物

(57) 【要約】

【課題】 イオン性副生成物を含まない高純度のポリオキサゾール前駆体を提供すること。

【解決手段】 一般式 (1)

【化1】

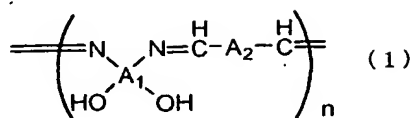


式中、A₁は4価の芳香族基を表し、A₁が結合するNとOHは対をなし、各対のNとOHは同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しており、A₂は2価の有機基を表し、nは2～300の数である、で示される繰り返し単位を有するポリオキサゾール前駆体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

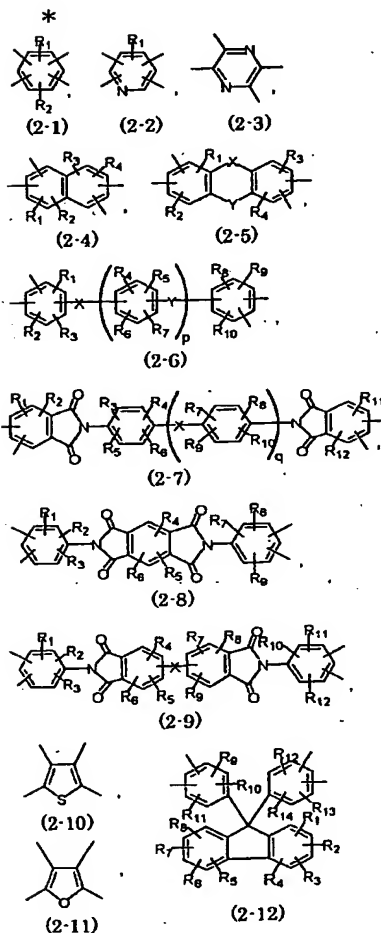
【化1】



*式中、A₁は4価の芳香族基を表し、A₁に結合するNとOHは対をなし、各対のNとOHは同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しており、A₂は2価の有機基を表し、nは2～300の数である、で示される繰返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体。

【請求項2】 A₁が

【化2】



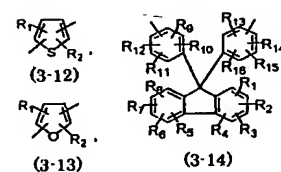
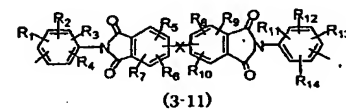
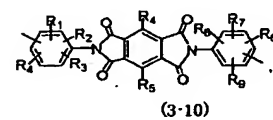
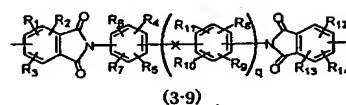
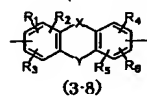
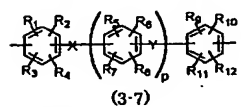
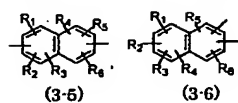
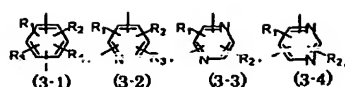
式中、XおよびYはそれぞれ独立に-CH₂-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SO₂NH-, -CO-, -CO₂-, -NHCO-, -NHCONH-, -C(CF₃)₂-, -CF₂-, -C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-, -C(CF₃)(CH₃)-, -Si(R₂₁)₂-, -O-Si(R₂₁)₂-, -Si(R₂₁)₂-O-Si(R₂₂)₂-, -(CH₂)_a-Si(R₂₁)₂-O-Si(R₂₂)₂-(CH₂)_a- (ここでaは0～6の整数である)及び直接結合よりなる群から選ばれ、R₁～R₁₄、R₂₁及びR₂₂はそれぞれ独立にH、F、炭素数1から6のアルキルもしくはアルコキシル基又は-(CF₂)_b-CF₃もしくは-O-(CF₂)_b-CF₃ (ここでbは0

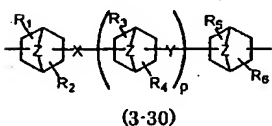
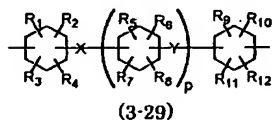
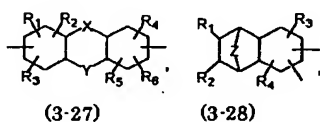
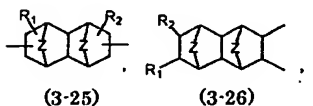
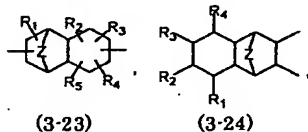
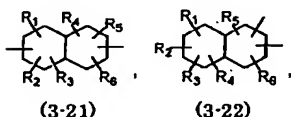
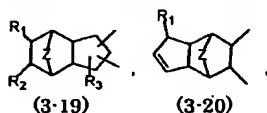
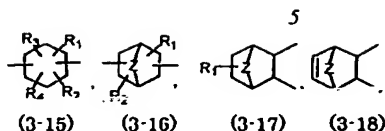
～5の整数である)を表し、p及びqはそれぞれ0～3の整数である、よりなる群から選ばれる請求項1に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体。

【請求項3】 A₁が式(2-1)ないし(2-6)及び(2-10)ないし(2-12)より選ばれる基である請求項1に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体。

【請求項4】 A₂が

【化3】



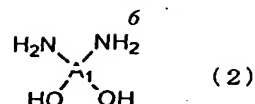


式中、XおよびYはそれぞれ独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{21})_2-$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_{21})_2-\text{O}-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{21})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_{22})_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a-\text{Si}(\text{R}_{21})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_{22})_2-(\text{CH}_2)_a-$ （ここでaは0～6の整数である）及び直接結合よりなる群から選ばれ、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{16}$ 、 R_{21} 及び R_{22} はそれぞれ独立にH、F、炭素数1～6のアルキルもしくはアルコキシル基又は $-(\text{CF}_2)_b-\text{CF}_3$ もしくは $-\text{O}-(\text{CF}_2)_b-\text{CF}_3$ （ここでbは0～5の整数である）を表し、Zは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 又は $-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$ を表し、p及びqはそれぞれ0～3の整数である、よりなる群から選ばれる請求項1に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体。

【請求項5】 A_2 が式(3-1)ないし(3-8)、(3-12)ないし(3-22)、(3-25)及び(3-27)ないし(3-29)より選ばれる基である請求項1に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体。

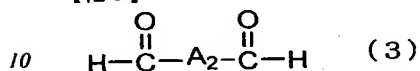
【請求項6】 一般式(2)

【化5】



式中、 A_1 は4価の芳香族基を表し、 A_1 に結合する NH_2 基と OH 基は対をなし、各対の NH_2 基と OH 基は同一芳香環上の隣り合った炭素に結合している、で示されるビス- α -アミノフェノール化合物を一般式(3)

【化6】



式中、 A_2 は2価の有機基を表す、で示されるジアルデヒド化合物と反応させることを特徴とする請求項1に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法。

【請求項7】 請求項1～5のいずれか一項に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体を含有することを特徴とする被覆用組成物。

【請求項8】 基材上に請求項7に記載の被覆用組成物を塗装し、 $200 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で焼付けることを特徴とする保護膜の形成方法。

【請求項9】 請求項1～5のいずれか一項に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体及び感光性キノンジアジド化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項10】 請求項9に記載のポジ型感光性樹脂組成物を基板に塗装し、該基板上にポジ型感光性被膜を形成する工程、該ポジ型感光性被膜をパターンマスクを介して露光する工程、及び露光された該ポジ型感光性被膜を塩基性現像液で現像する工程を順次行なうことを特徴とするパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリベンゾオキサゾール前駆体及びその製造方法に関する。本発明は、また、電気絶縁性、耐熱性、機械的強度等に優れ、特に半導体素子またはプリント基板等の回路基板の保護皮膜又は絶縁皮膜として有用な皮膜を形成しうる被覆用組成物に関する。

【0002】 さらに、本発明は、稼働安定性に優れ、導体画像形成の信頼性が高いレジスト、特に、プリント配線基板製造用エッチングレジストとして適するポジ型感光性樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いたパターンの形成方法に関する。

【0003】

【従来の技術およびその課題】 半導体素子用またはプリント基板等の回路基板の保護及び絶縁用の皮膜有機材料として、従来、耐熱性および機械特性などに優れているポリイミド樹脂が用いられている。

【0004】 また、近年、半導体素子またはプリント基

板などの電子・電気回路基板の回路パターン形成と保護及び絶縁を目的とした有機材料として、耐熱性および機械特性などに優れた感光性ポリイミド樹脂が使用されつつある。このような感光性ポリイミド樹脂組成物において、露光部が硬化し不溶化するネガ型としては、特公昭55-030207号公報、特開昭54-145794号公報をはじめとして多くの文献に開示されている。しかし、ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物は感度、解像性および加工性に問題があり、これを改良することを目的として、特開平06-324493号公報、特開平07-179604号公報及び特開2000-143980号公報にはポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物が開示されている。

【0005】しかしながら、一般に、ポリイミド樹脂は吸湿性が高く、電気特性の点で問題がある。特に近年、回路の微細化と信号の高速化に伴い要求される電気特性に十分に対応することができない。

【0006】一方、ポリベンゾオキサゾール樹脂は、耐熱性、機械強度等に加え、電気絶縁性に優れているため、これからの電子機器の高密度化、高性能化に向けた用途に十分に適用できるものとして期待されている。ポリベンゾオキサゾール樹脂の被膜は高い耐熱性、優れた電気特性、微細加工性を有しているため、ウェハーコート用のみならず層間絶縁用樹脂としての使用可能性も検討されている。

【0007】例えば、特公平1-46862号公報及び特開平07-281441号公報には、ポリベンゾオキサゾール前駆体とジアゾキノ化合物より構成されるポジ型感光性樹脂が開示されている。これらに用いられているポリベンゾオキサゾール前駆体は、一般的には、ジカルボン酸クロリドを適当なビス-*o*-アミノフェノールと反応させることにより製造される（EP-A-0264678およびEP-A-0291779）。しかしながら、それらの反応では塩化水素（HCl）を生じるため、その捕捉に一般にピリジン又はトリエチルアミンのような可溶性塩基を添加する必要があるが、それによって形成される塩化物が生成物中に残留していると、半導体素子および電子・電気回路に悪影響を及ぼしかねないので、例えば、イオン交換体により完全に除去する必要がある。しかし、上記の方法では高純度のポリベンゾオキサゾール前駆体を得られにくく、また、精製に労力を要しコスト高なものになる。

【0008】そこで、残留塩化物が副生しない製造方法として、特開平9-183846号公報には、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールとジカルボン酸との反応により得られるジカルボン酸誘導体を経由して、ポリベンゾオキサゾール前駆体を製造する方法が開示されている。しかし、該ジカルボン酸誘導体の製造には一般に縮合剤としてカルボジイミドを用いる必要があり、副生成物としてウレア化合物が生じる。従って、この方法でもこの

ウレアを除去するための精製工程が必要となり、高純度なポリベンゾオキサゾール前駆体を容易に得ることはできない。

【0009】本発明の目的は、電気特性に悪影響を与えるイオン性副生成物を含まない高純度の新規ポリオキサゾール前駆体を提供することである。

【0010】本発明のもう1つの目的は、かかるポリオキサゾール前駆体の製造方法を提供することである。

【0011】本発明の別の目的は、電気絶縁性、耐熱性、機械的強度等に優れ、特に半導体素子またはプリント基板等の回路基板の保護皮膜又は絶縁皮膜として有用な皮膜を形成しうる被覆用組成物を提供することである。

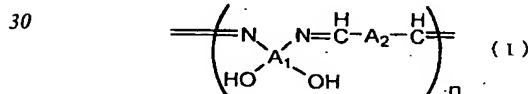
【0012】本発明のさらに別の目的は、半導体素子および電子・電気回路に悪影響を及ぼす塩化物等の不純物の含有しない、安価で、耐熱性、機械特性および電気特性に優れ、かつ高解像回路パターン形成が可能なポジ型感光性樹脂組成物を提供することである。

【0013】【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、今回、ビス-*o*-アミノフェノール化合物をジアルデヒド化合物と反応させることにより一段階で、イオン性副生成物を何ら生じることなく、従って煩雑な精製工程を必要とせず、高純度の新規ポリオキサゾール前駆体を簡単に製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】かくして、本発明は一般式（1）

【0015】

【化7】

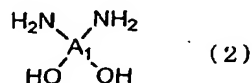


【0016】式中、A₁は4価の芳香族基を表し、A₁に結合するNとOHは対をなし、各対のNとOHは同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しており、A₂は2価の有機基を表し、nは2～300の数である、で示される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体を提供するものである。

【0017】本発明はまた、一般式（2）

【0018】

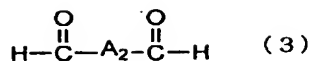
【化8】



【0019】式中、A₁は4価の芳香族基を表し、A₁に結合するNH₂基とOH基は対をなし、各対のNH₂基とOH基は同一芳香環上の隣り合った炭素に結合している、で示されるビス-*o*-アミノフェノール化合物を一般式（3）

【0020】

【化9】



【0021】式中、 A_2 は2価の有機基を表す、で示されるジアルデヒド化合物と反応させることを特徴とする前記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法を提供するものである。

【0022】本発明はさらに、上記ポリベンゾオキサゾール前駆体を含有することを特徴とする被覆用組成物を提供するものである。

【0023】本発明はさらにまた、上記ポリベンゾオキサゾール前駆体及び感光性キノンジアジド化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物を提供するものである。

【0024】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

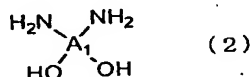
【0025】

【発明の実施の形態】本発明により提供されるポリオキサゾール前駆体は、以下に述べるビス-*o*-アミノフェノール化合物をジアルデヒド化合物と反応させることにより製造することができる。

【0026】ビス-*o*-アミノフェノール化合物：本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体の製造において出発原料として使用されるビス-*o*-アミノフェノール化合物は下記一般式(2)で表される化合物である。

【0027】

【化10】



【0028】式中、 A_1 は4価の芳香族基を表し、 A_1 に結合する NH_2 基と OH 基は対をなし、各対の NH_2 基と OH 基は同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しているものである。

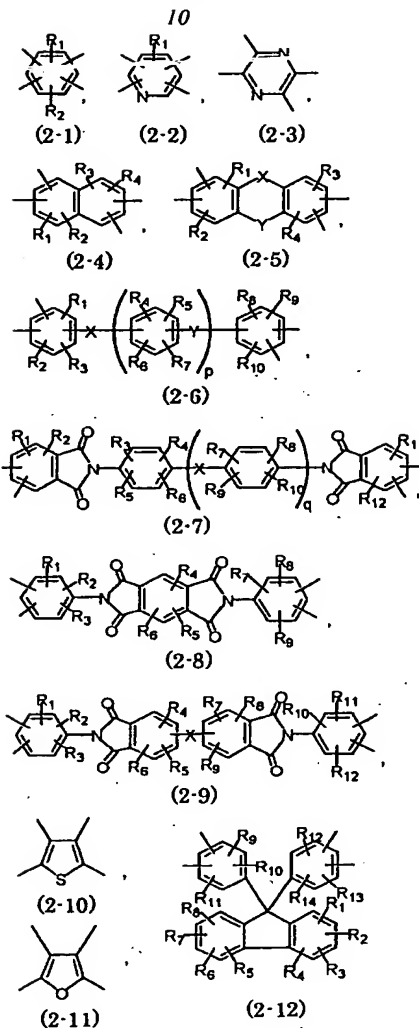
【0029】上記芳香族基には、炭素環式の又は環中に窒素、酸素及び硫黄原子より選ばれるヘテロ原子を少なくとも1個、好ましくは1~3個含有する複素環式の、単環状もしくは多環状で、場合により縮合環を形成していてもよい芳香族基が包含される。そのような芳香基 A_1 としては、具体的には、例えば、下記の構造をもつものを挙げることができる。

【0030】

【化11】

(6)

特開2003-221444



20

30

【0031】式中、 X および Y はそれぞれ独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{21})_2-$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_{21})_2-\text{O}-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{21})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_{22})_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a-\text{Si}(\text{R}_{21})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_{22})_2-(\text{CH}_2)_a-$ （ここで a は0~6の整数である）及び直接結合よりなる群から選ばれ、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{14}$ 、 R_{21} 及び R_{22} はそれぞれ独立に H 、 F 、炭素数が1~6のアルキルもしくはアルコキシル基又は $-(\text{CF}_2)_b-\text{CF}_3$ もしくは $-\text{O}-(\text{CF}_2)_b-\text{CF}_3$ （ここで b は0~5の整数である）を表し、 p 及び q はそれぞれ0~3の整数である。

【0032】これらの芳香基 A_1 のうち、特に、式(2-1)ないし(2-6)、(2-10)ないし(2-12)の基、さらに特に(2-1)、(2-4)、(2-6)及び(2-12)の基が好適である。

【0033】上記式(2)のビス-*o*-アミノフェノール化合物の具体例を挙げれば以下のとおりである。これらは単なる例示であり、これらに限定されるものではない。

50 い。

【0034】2, 4-ジアミノ-1, 5-ベンゼンジオール、2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジオール、2, 5-ジアミノ-3-フルオロ-1, 4-ベンゼンジオール、2, 5-ジアミノ-3, 6-ジフルオロ-1, 4-ベンゼンジオール、2, 5-ジアミノ-3, 6-ジフルオロ-1, 4-ベンゼンジオール、2, 6-ジアミノ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 3'-ジアミノ-3, 2'-ジヒドロキシビフェニル、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルビフェニル、2, 3'-ジアミノ-3, 2'-ジヒドロキシ-6, 6'-トリフルオロメチルビフェニル、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジトリフルオロメチルビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジトリフルオロメチルビフェニル、2, 3'-ジアミノ-3, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジトリフルオロメチルビフェニル、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジトリフルオロメチルビフェニル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)メタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)メタン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルジフェニルメタン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ジフルオロメタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニルジフルオロメタン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ジフルオロメタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルジフェニルジフルオロメタン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ

-6-トリフルオロメチルフェニル)エーテル、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルジフェニルエーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニルケトン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ケトン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-(3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルジフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-(3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-(3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル 4-アミノ-3-ヒドロキシベンゾエート、4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル 4-アミノ-3-ヒドロキシベンゾエート、N-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)4-アミノ-3-ヒドロキシベンズアニリド、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ジメチルシラン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)テトラメチルジシロキサン、2, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ビフェニル、2, 4'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ

13

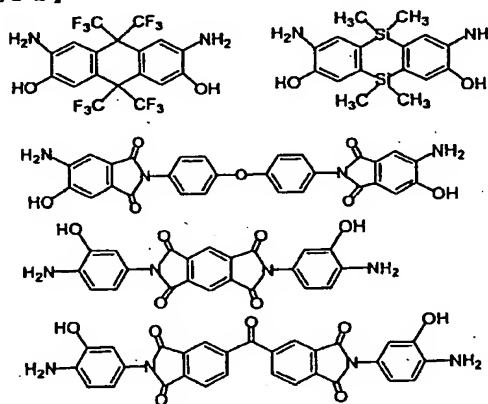
キシフェノキシ) ビフェニル、2, 4'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル、2, 4'-ビス [4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] エーテル、2, 4'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス [4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] エーテル、2, 4'-ビス [4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] エーテル、2, 4'-ビス [4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] エーテル、4, 4'-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) ベンゾフェノン、4, 4'-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) ベンゾフェノン、4, 4'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) ベンゾフェノン、2, 4'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) ベンゾフェノン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル) プロパン、2, 4'-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) オクタフルオロビフェニル、2, 4'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) オクタフルオロビフェニル、2, 4'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) オクタフルオロビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) オクタフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) オクタフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) オクタフルオロベンゾフェノン、2, 4'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) オクタフルオロベンゾフェノン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 8-ジアミノ-3, 7-ジヒドロキシベンゾフラン、2, 8-ジアミノ-3, 7-ジヒドロキシフルオレン、2, 6-ジアミノ-3, 7-ジヒドロキシキサンテン、9, 9-ビス [4-アミノ-3-

14

ヒドロキシフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] フルオレン、さらに下記式で示される化合物:

【0035】

【化12】



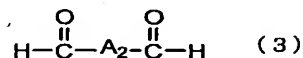
20 【0036】など。

【0037】これらの化合物はそれぞれ単独で使うことができ又は2種類以上併用してもよい。

【0038】ジアルデヒド化合物: 本発明の方法に従い上記式(2)のビス- α -アミノフェノール化合物と反応せしめられるジアルデヒド化合物は一般式(3)で示されるものである。

【0039】

【化13】



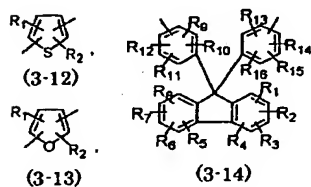
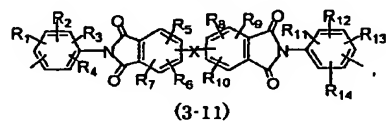
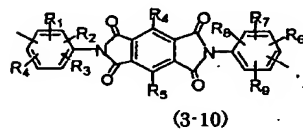
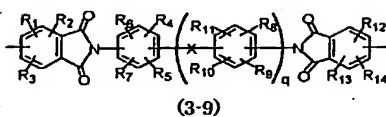
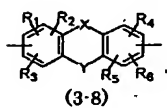
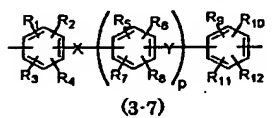
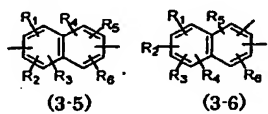
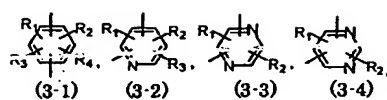
30

【0040】式中、 A_2 は2価の有機基を表す。

【0041】上記の2価の有機基には、炭素環式の又は環中に窒素、酸素及び硫黄より選ばれるヘテロ原子を少なくとも1個、好ましくは1~3個含有する複素環式の、飽和もしくは不飽和で単環状もしくは多環状の場合により縮合環を形成していてもよい2価の基が包含される。そのような有機基としては具体的には、例えば、下記の構造をもつものを挙げる事ができる。

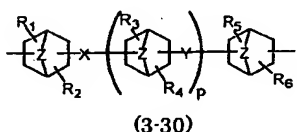
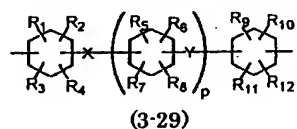
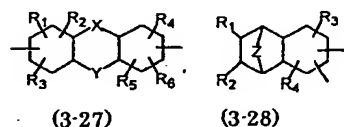
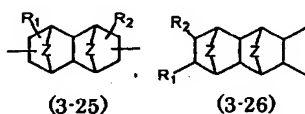
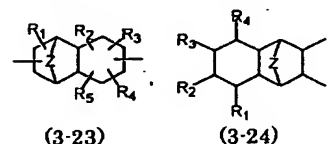
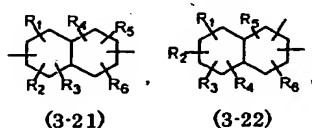
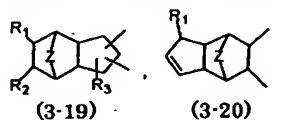
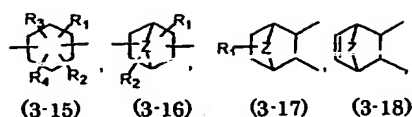
【0042】

40 【化14】



【0043】

【化15】



【0044】式中、XおよびYはそれぞれ独立に-CH₂-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-SO₂NH-、-CO-、-CO₂-、-NHCO-、-NHCONH-、-C(CF₃)₂-、-CF₂-、-C(CH₃)₂-、-CH(CH₃)-、-C(CF₃)(CH₃)-、-Si(R₂₁)₂-、-O-Si(R₂₁)₂-O-、-Si(R₂₁)₂-O-Si(R₂₂)₂-、-(CH₂)_a-Si(R₂₁)₂-O-Si(R₂₂)₂-(CH₂)_a-（ここでaは0～6の整数である）及び直接結合よりなる群から選ばれ、R₁～R₁₆、R₂₁及びR₂₂はそれぞれ独立にH、F、炭素数が1～6のアルキルもしくはアルコキシル基又は-(CF₂)_b-CF₃もしくは-O-(CF₂)_b-CF₃（ここでbは0～5の整数である）を表し、Zは-C(H)₂-、-C(H)₄-又は-CH₂=CH₂-を表し、p及びqはそれぞれ0～3の整数である。

【0045】これらの有機基A₂のうち、特に、式(3-1)ないし(3-8)、(3-12)ないし(3-22)、(3-25)、(3-27)ないし(3-29)の基、さらに特に式(3-1)、(3-5)、(3-7)及び(3-14)の基が好適である。

【0046】上記式(3)のジアルデヒド化合物の具体例を挙げれば以下のとおりである。これらは単なる例示であり、これらに限定されるものではない。

【0047】フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、3-フルオロフタルアルデヒド、4-フルオロフタルアルデヒド、2-フルオロイソフタルアルデヒド、4-フルオロイソフタルアルデヒド、5-フルオロイソフタルアルデヒド、2-フルオロテレフタルアルデヒド、3-トリフルオロメチルフタルアルデヒド、4-トリフルオロメチルフタルアルデヒド、2-トリフルオロメチルイソフタルアルデヒド、4-トリフルオロメチルイソフタルアルデヒド、5-トリフルオロメチルイソフタルアルデヒド、2-トリフルオロメチルテレフタルアルデヒド、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタルアルデヒド、2, 4, 5, 6-テトラフルオロイソフタルアルデヒド、2, 3, 5, 6-テトラフルオロテレフタルアルデヒド、ピリジン-2, 3

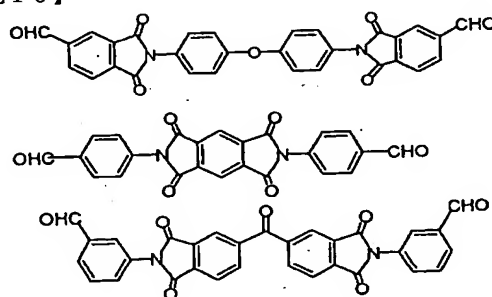
-ジアルデヒド、ピリジン-3, 4-ジアルデヒド、ピ
 リジン-3, 5-ジアルデヒド、ピラジン-2, 3-ジ
 アルデヒド、ピラジン-2, 5-ジアルデヒド、ピラジ
 ン-2, 6-ジアルデヒド、ピリミジン-2, 4-ジ
 アルデヒド、ピリミジン-4, 5-ジアルデヒド、ピリミ
 ジン-4, 6-ジアルデヒド、ナフタレン-1, 5-ジ
 アルデヒド、ナフタレン-1, 6-ジアルデヒド、2,
 6-ジアルデヒド、ナフタレン-3, 7-ジアルデヒ
 ド、2, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサフルオロナフタレ
 ン-1, 5-ジアルデヒド、2, 3, 4, 5, 6, 8-
 ヘキサフルオロナフタレン-1, 6-ジアルデヒド、
 1, 3, 4, 5, 7, 8-ヘキサフルオロナフタレン-
 2, 6-ジアルデヒド、1-トリフルオロメチルナフタ
 レン-2, 6-ジアルデヒド、1, 5-ビス (トリフル
 オロメチル) ナフタレン-2, 6-ジアルデヒド、1-
 トリフルオロメチルナフタレン-3, 7-ジアルデヒ
 ド、1, 5-ビス (トリフルオロメチル) ナフタレン-
 3, 7-ジアルデヒド、1-トリフルオロメチル-2,
 4, 5, 6, 8-ペンタフルオロナフタレン-3, 7-
 ジアルデヒド、1-ビス (トリフルオロメチル) メトキシ
 シ-2, 4, 5, 6, 8-ペンタフルオロナフタレン-
 3, 7-ジアルデヒド、1, 5-ビス (トリフルオロメ
 チル) -2, 4, 6, 8-テトラフルオロナフタレン-
 3, 7-ジアルデヒド、1, 5-ビス [ビス (トリフル
 オロメチル) メトキシ] -2, 4, 6, 8-テトラフル
 オロナフタレン-3, 7-ジアルデヒド、2, 2'-ビ
 フェニルジアルデヒド、2, 4'-ビフェニルジアルデ
 ヒド、3, 3'-ビフェニルジアルデヒド、6, 6'-ジ
 フルオロ-3, 4'-ビフェニルジアルデヒド、4,
 4'-ビフェニルジアルデヒド、6, 6'-ジフルオロ
 -2, 4'-ビフェニルジアルデヒド、6, 6'-ジフル
 オロ-3, 3'-ビフェニルジアルデヒド、6, 6'-ジ
 フルオロ-3, 4'-ビフェニルジアルデヒド、6,
 6'-ジフルオロ-4, 4'-ビフェニルジアルデヒ
 ド、6, 6'-ジトリフルオロメチル-2, 2'-ビフェ
 ニルジアルデヒド、6, 6'-ジトリフルオロメチル-
 2, 4'-ビフェニルジアルデヒド、6, 6'-ジトリ
 フルオロメチル-3, 3'-ビフェニルジアルデヒド、
 6, 6'-ジトリフルオロメチル-3, 4'-ビフェニ
 ルジアルデヒド、6, 6'-ジトリフルオロメチル-
 4, 4'-ビフェニルジアルデヒド、2, 4'-オキシ
 ジベンズアルデヒド、3, 3'-オキシジベンズアルデ
 ヒド、3, 4'-オキシジベンズアルデヒド、4, 4'-
 -オキシジベンズアルデヒド、2, 4'-ジホルミルジ
 フェニルメタン、3, 3'-ジホルミルジフェニルメタ
 ン、3, 4'-ジホルミルジフェニルメタン、4, 4'-
 ジホルミルジフェニルメタン、2, 4'-ジホルミルジ
 フェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジホルミルジ
 フェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジホルミルジ
 フェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジホルミルジフェニ

ルジフルオロメタン、3, 3'-ジホルミルジフェニル
 スルホン、3, 4'-ジホルミルジフェニルスルホン、
 4, 4'-ジホルミルジフェニルスルホン、3, 3'-ジ
 ホルミルジフェニルスルフィド、3, 4'-ジホルミル
 ジフェニルスルフィド、4, 4'-ジホルミルジフェニ
 ルスルフィド、3, 3'-ジホルミルジフェニルケト
 ン、3, 4'-ジホルミルジフェニルケトン、4, 4'-
 ジホルミルジフェニルケトン、2, 2-ビス (3-ホル
 ミルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ホルミル
 フェニル) プロパン、2, 2- (3, 4'-ジホルミル
 フェニル) プロパン、2, 2- (3, 4'-ジホルミル
 フェニル) プロパン、2, 2- (2, 4'-ジホルミル
 フェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-ホルミルフェ
 ニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-ホル
 ミルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-
 (2, 4'-ジホルミルフェニル) ヘキサフルオロプロ
 パン、2, 2- (3, 4'-ジホルミルフェニル) ヘキ
 サフルオロプロパン、1, 3-ビス (3-ジホルミルフェ
 ノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-ホルミルフェ
 ノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-ホルミルシフェ
 ノキシ) ベンゼン、3, 3'- [1, 4-フェニレンビス
 (1-メチルエチリデン)] ビスベンズアルデヒド、
 3, 4'- [1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチ
 リデン)] ビスベンズアルデヒド、4, 4'- [1, 4-
 フェニレンビス (1-メチルエチリデン)] ビスベン
 ズアルデヒド、2, 2-ビス [4- (2-ホルミルフェ
 ノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (3-
 -ホルミルフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-
 ビス [4- (4-ホルミルフェノキシ) フェニル] プロ
 パン、2, 2-ビス (4- [3-ホルミルフェノキシ]
 フェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-
 - (4-ホルミルフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオ
 ロプロパン、ビス (4- (3-ホルミルフェノキシ) フェ
 ニル) スルフィド、ビス (4- (4-ホルミルフェ
 ノキシ) フェニル) スルフィド、ビス (4- (3-ホルミ
 ルフェノキシ) フェニル) スルホン、ビス (4- (4-
 ホルミルフェノキシ) フェニル) スルホン、フルオレン
 2, 6-ジホルミルアントラキノ、フルオレン-2,
 7-ジアルデヒド、3, 7-ジベンゾフランジアルデヒ
 ド、9, 9-ビス [4-ホルミルフェニル] フルオレ
 ン、9, 9-ビス [3-ホルミルフェニル] フルオレ
 ン、9, 9- (3, 4'-ジホルミルフェニル) フルオ
 レン、9, 9- (3, 4'-ジホルミルフェニル) フル
 オレン等の芳香族ジアルデヒド; また、1, 4-シクロ
 ヘキサンジアルデヒド、1, 3-シクロヘキサンジアル
 デヒド、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 5-ジ
 アルデヒド、ビシクロ [2. 2. 2] オクタン-2, 5-
 ジアルデヒド、ビシクロ [2. 2. 2] オクター7-
 エン-2, 5-ジアルデヒド、ビシクロ [2. 2. 1]
 ヘプタン-2, 3-ジアルデヒド、ビシクロ [2. 2.

10

【 0 0 4 8 】

【化 1 6】



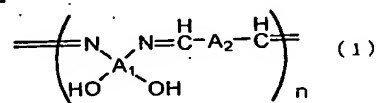
【0049】など。

【0050】これらの化合物はそれぞれ単独で使用する
ことができ又は２種類以上併用してもよい。

【００５１】ポリベンゾオキサゾール前駆体の製造
上記式（２）のビスーオーアミノフェノール化合物と上記式（３）のジアルデヒド化合物とを反応させることにより、下記式（１）で示される繰返し単位を有する本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体が得られる。

【0052】

【化 1 7】



【0053】式中、 A_1 及び A_2 は前記定義のとおりであり、 n は2～300、特に3～300、さらに特に10～200の数である。

【0054】式(2)のビス-*o*-アミノフェノール化合物と式(3)のアルデヒド化合物との反応は、シッフ塩基の形成反応であり、それ自体既知の方法で実施することができる。例えば、式(2)のビス-*o*-アミノフェノール化合物及び式(3)のアルデヒド化合物を、例えば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソフォロン等のケトン類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バ

レロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～10の脂肪族アルコール類；フェノール、クレゾール等の芳香族基含有フェノール類；ベンジルアルコール等の芳香族基含有アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、又はそれらのグリコール類のメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコール、フェノール、クレゾール等のモノエーテルもしくはジエーテル又は当該モノエーテルのエステル類等のグリコールエーテル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類；脂肪族及び芳香族炭化水素類等、さらにジメチルスルホキシド等の不活性溶媒中で、通常、常温ないし約200℃間の温度、好ましくは常温ないし約160℃の温度で2～72時間程度反応させることにより行なうことができる。

【0055】その際式(3)のアルデヒド化合物は、一般に、式(2)のビス- α -アミノフェノール化合物1モルあたり0.5～1.5モル、好ましくは0.8～1.2モルの範囲内で使用することができる。

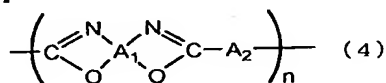
【0056】かくして、上記式(1)で示される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体が、通常、上記溶媒中の溶液の形態で得られる。

【0057】得られるポリベンゾオキサゾール前駆体は、上記式(1)の繰り返し単位の数(n)に依存して、一般に0.1～1.5dl/g、好ましくは0.2～0.8dl/gの範囲内の固有粘度を有することができる。なお、本明細書において、固有粘度はオストワルド粘度計を用い30℃で測定したときの値である。

【0058】被覆用組成物：以上に述べた如くして製造される本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体は、加熱すると閉環して一般式(4)

【0059】

【化18】



【0060】式中、 A_1 、 A_2 及びnは前記の意味を有する、で示される繰り返し単位を有する、電気絶縁性、耐熱性、機械的強度等に優れたポリベンゾオキサゾール樹脂が生成する。

【0061】しかして、本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体は、必要に応じて、溶剤及び／又は各種の添加剤、例えば、界面活性剤やカップリング剤等を配合することにより、半導体用層間絶縁膜、保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等の膜の形成に有用な被覆

用組成物とすることができる。

【0062】上記溶剤は、本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体及び必要に応じて用いられる添加剤を溶解するものであれば特に制限はなく、例えば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソフォロン等のケトン類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～10の脂肪族アルコール類；フェノール、クレゾール等の芳香族基含有フェノール類；ベンジルアルコール等の芳香族基含有アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、又はそれらのグリコール類のメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコール、フェノール、クレゾール等のモノエーテルもしくはジエーテル又は当該モノエーテルのエステル類等のグリコールエーテル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類；脂肪族及び芳香族炭化水素類等、さらにジメチルスルホキシド等を挙げることができる。これらの溶剤は必要に応じて単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。

【0063】上記被覆用組成物における本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体の含有量は、厳密に制限されるものではなく、その用途等に応じて変えることができるが、一般には、樹脂固形分濃度で5～60重量%、特に10～40重量%の範囲内が好適である。

【0064】本発明の被覆用組成物を適用することができる基材には特に制約はなく、例えば、シリコンウエハー、ガリウムヒ素類等の半導体材料、金属、金属酸化物、セラミックス、樹脂、銅箔をラミネートしたプリント回路用基板、ガラス等が挙げられ、該被覆用組成物はこれらの基材に対して、例えば、スピンコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、カーテンフローコーティング、印刷法等のそれ自体既知のコーティング法で塗布することができる。

【0065】形成される塗膜は次いで乾燥し焼付けされる。そのときの塗布膜厚は厳密に制限されるものではなく、使用目的等に応じて変えることができるが、通常、乾燥膜厚で約0.1～約100 μ m、好ましくは約0.5～約30 μ mの範囲内とすることができる。形成されるポリベンゾオキサゾール前駆体塗膜は、通常、必要に応じて80～190℃の温度で約10秒～約120分間ブリベイクした後、200～500℃、好ましくは250～400℃の温度で約10～約300分間焼付けること

により、ポリベンゾオキサゾール樹脂膜に変えることができる。

【0066】ポジ型感光性樹脂組成物

本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体は、また、感光性キノンジアジド化合物と組み合わせることにより、ポジ型感光性樹脂組成物とすることができ、例えば、パターン形成に使用することができる。

【0067】本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体と併用する感光性キノンジアジド化合物は、1分子中にキノンジアジド単位を少なくとも1個含む感光性化合物であり、例えば、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0068】これらのキノンジアジドスルホン酸エステル類はそれ自体既知の方法、例えば、トリ又はテトラヒドロキシベンゾフェノンのようなポリヒドロキシベンゾフェノン等の多価フェノール性水酸基を有する化合物をベンゾキノンジアジドスルホン酸クロライド、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライド等のキノンジアジドスルホン酸ハライドと弱アルカリの存在下で縮合反応を行なうことにより得ることができる（特開平5-53314号公報参照）。

【0069】また、該キノンジアジドスルホン酸エステル類は、例えば、キノンジアジドスルホン酸クロライドをヒドロキシルアミンと反応させることにより得られる水酸基含有キノンジアジド化合物と、1分子中に1個以上のカルボン酸ハライド基を含有する化合物（例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸又はそれらの水添生成物等の芳香族又は脂環式カルボン酸のクロライドやアイオダイド等のハロゲン化物；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族カルボン酸の同様なハロゲン化物等）とを、水酸基とカルボン酸ハライド基とが等モル比となるような割合で、又は水酸基のモル数に対してカルボン酸ハライド基のモル数が過剰となるような割合で反応させることによっても製造することができる。その際、カルボン酸ハライド基をモル的に過剰量で用い、生成物中のカルボン酸ハライド基をカルボキシル基に変えることによって、カルボキシル基を含む感光性キノンジアジド化合物を製造することができる（特開平5-287222号公報参照）。

【0070】さらに、キノンジアジド単位を含有する重合体を感光性キノンジアジド化合物として用いることができ、そのような重合体は、例えば、キノンジアジドスルホン酸クロライドをヒドロキシルアミンと反応させることにより得られる水酸基含有キノンジアジド化合物を、イソシアネート基を有する重合体のイソシアネート基と反応させて重合体にキノンジアジド単位を導入する；水酸基を有する重合体と水酸基含有キノンジアジド化合物とを、ジイソシアネート化合物を介して反応させ

て重合体にキノンジアジド単位を導入する；該キノンジアジド化合物の水酸基をイソシアネート基を有する単量体と反応させて得られる単量体とその他の単量体とを共重合する；該キノンジアジド化合物の水酸基と、水酸基を有する単量体の水酸基とをジイソシアネート化合物を介して反応させて得られる単量体と、その他の単量体とを共重合する等の方法で製造することができる。この場合、水酸基含有キノンジアジド基が導入される重合体として、更にカルボキシル基を有する重合体を用いるか、水酸基含有キノンジアジド基が導入された単量体と共重合するその他の単量体のうちの少なくとも一部としてカルボキシル基を有する単量体を用いることによって、カルボキシル基を含む感光性キノンジアジド重合体を得ることができる（特開昭64-90270号公報参照）。

【0071】キノンジアジド重合体は、また、例えば、上記水酸基含有キノンジアジド化合物を、カルボン酸クロライド等のカルボン酸ハライド基を含有する樹脂（例えば、（メタ）アクリル酸クロライド、クロトン酸クロライド等の重合性カルボン酸のハロゲン化物と、酸ハロゲン化物と反応性を有する官能基を含まない重合性不飽和単量体との共重合体、カルボキシル基を含有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂等を塩化チオニル等でカルボキシル基をハロゲン化した樹脂等）のカルボン酸ハライド基と水酸基含有キノンジアジド化合物の水酸基とを等モル比で又は水酸基のモル数に対してカルボン酸ハライド基のモル数を過剰に反応させることによっても製造することができる。カルボン酸ハライド基のモル数が過剰である場合には、カルボン酸ハライド基をカルボキシル基に変えることによって、カルボキシル基を含む感光性キノンジアジド重合体を得ることができる（特開平5-287222号公報参照）。

【0072】さらに、感光性キノンジアジド重合体は、例えば、上記水酸基含有キノンジアジド化合物を、（メタ）アクリル酸クロライド等のカルボン酸ハライド基を有する重合性不飽和単量体と反応させて、得られる不飽和基含有キノンジアジド化合物をその他の不飽和基含有単量体と共重合することによっても製造することができる。この場合、共重合するその他の単量体の少なくとも一部としてカルボキシル基を有する不飽和単量体を用いることによって、カルボキシル基を含む感光性樹脂を得ることができる（特開平4-53877号公報参照）。

【0073】本発明により提供されるポジ型感光性樹脂組成物には、本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体及び上記の感光性キノンジアジド化合物に加えて、さらに必要に応じて、界面活性剤、流動性調節剤、キレート化剤などの添加剤、顔料、染料等の着色剤等を含有せしめることができる。

【0074】該ポジ型感光性樹脂組成物は、以上に述べた各成分をそのまま又は必要に応じて溶剤中で混合することにより調製することができる。その際に使用しう

溶剤は組成物の各成分を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソフロン等のケトン類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1~10の脂肪族アルコール類；フェノール、クレゾール等の芳香族基含有フェノール類；ベンジルアルコール等の芳香族基含有アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、又はそれらのグリコール類のメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコール、フェノール、クレゾール等のモノエーテルもしくはジエーテル又は当該モノエーテルのエステル類等のグリコールエーテル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類；脂肪族及び芳香族炭化水素類等、さらにジメチルスルホキシド等を挙げることができる。これらの溶剤は必要に応じて単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。

【0075】上記ポリ型感光性樹脂組成物における本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体(A)に対する感光性キノンジアジド化合物(B)の配合割合は厳密に制限されるものではなく、該組成物の使用目的等に応じて変えることができるが、(A)/(B)の固形分重量比で一般に95/5~50/50、特に90/10~60/40の範囲内とすることができる。

【0076】パターン形成

以上に述べた感光性樹脂組成物を使用するパターンの形成は、例えば、以下に述べるようにして行なうことができる。

【0077】まず、基板、例えば、半導体材料のシリコンウエハー、セラミクス類、ガリウム砒素類、PS版用アルミニウム板、銅箔をラミネートしたプリント回路用基板、ガラス板、樹脂等の基板上に、感光性樹脂組成物を例えばスピンコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、カーテンフローコーティング、印刷法等のそれ自体既知のコーティング法で塗布し、乾燥する。そのときの塗布膜厚は厳密に制限されるものではなく、形成パターンの使用目的等に応じて変えることができるが、通常、乾燥膜厚で約0.1~約50ミクロン、特に約1~約30ミクロンの範囲内が適当である。

【0078】つぎに、塗布されたレジスト膜にパターンマスク(例えば写真ポジ)を介して紫外線などの活性光線を照射露光する。露光に使用する活性光線としては、一般に、3,000~4,500オングストロームの波

長を有する光線が適している。そのような光線を発する光源としては、例えば、太陽光、水銀灯、キセノンランプ、アーク灯などが挙げられる。活性光線の照射量は、通常、30~800mJ/cm²、好ましくは50~500mJ/cm²の範囲内とすることができる。露光後の塗膜は必要に応じて50~140℃の温度で加熱してもよい。

【0079】活性光線の照射露光後、塗膜は現像される。現像処理は、通常、アルカリ水溶液により塗膜の露光部分を洗い流すことによって行われる。この現像処理に用いるアルカリ水溶液としては、カセイソーダ、カセイカリ、メタケイ酸ソーダ、炭酸ソーダ等のアルカリ水溶液；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウム塩水溶液；トリエチルアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどのアミン化合物水溶液が例示される。

【0080】さらに、基板がエッチング可能な場合には、露出している基板部分を適当なエッチング剤で除去することにより、パターン被膜を得ることができる。

【0081】得られるポリベンゾオキサゾール前駆体のパターン被膜は、通常、200~500℃、好ましくは250~400℃の温度で約10分~約300分間で焼付けることによりポリベンゾオキサゾール樹脂のパターン被膜とすることができる。

【0082】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、「%」はいずれも重量基準によるものである。

【0083】ポリベンゾオキサゾール前駆体の合成

実施例1

回転子を入れた三角フラスコに2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.732g(2mmol)とN-メチル-2-ピロリドン1mlを加え、5分間攪拌させる。その後、イソフタルアルデヒド0.268g(2mmol)を入れ3時間攪拌させてポリベンゾオキサゾールの前駆体である40%ポリアゾメチン溶液(A)を得た。得られた溶液の固有粘度は0.1dl/gであった。また、得られたポリベンゾオキサゾール前駆体の数平均分子量は約1500であった。

【0084】実施例2

実施例1において、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンの代りに4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル0.432g(2mmol)を用いた他は実施例1と同様に操作を行い、ポリベンゾオキサゾール前駆体であるポリアゾメチン溶液(B)を得た。得られたポリベンゾオキサゾール前駆体の数平均分子量は約1000であった。

【0085】比較例1

三方コックをつけたナス型フラスコに、回転子と2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキシルオロフロパン0.732g(2mmol)を入れ、窒素置換を行った。そしてピリジン0.316g(4mmol)を溶解させたN-メチル-2-ピロリドン1mlをいれ、氷水浴で0℃に冷却し、30分間攪拌させた。次に、イソフタル酸ジクロライド0.406g(2mmol)を溶解させたN-メチル-2-ピロリドン1mlをゆっくり滴下し、その後室温にして10時間攪拌した。反応溶液を多量のメタノール中に注ぎポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーを濾別し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥を行い、ポリヒドロキシアミド(C)を得た。

【0086】実施例3

実施例1で得られたポリアゾメチン溶液(A)をスピコーターで石英板上に塗布し、0.3ミクロンの薄膜を作成し、100℃で30秒間ブリベイクを行い、得られた被膜の吸光分析を波長200~700nmの間で行った。次に、300℃で1時間加熱し得られた被膜の吸光分析を行ない加熱前の結果と比較した。その結果を図1に示すが、340~400nm付近の吸収が減少し、300nm付近の吸収が増加した。

【0087】次に、比較例1で合成したポリヒドロキシアミド(C)を溶解させたN-メチル-2-ピロリドン溶液(固形分10%)をスピコーターで石英板上に塗布し、0.3ミクロンの薄膜を作成し、100℃で30秒間ブリベイクを行った。その後、300℃で1時間加熱しポリベンゾオキサゾール膜を得た後、該膜について吸光分析を波長200~700nmの間で行ったところ、その分析スペクトル(図2)は、上記ポリアゾメチン溶液(A)を塗布し300℃で1時間加熱して得られた膜の分析スペクトルと一致した。

【0088】さらに、実施例1で得られたポリアゾメチン溶液(A)についてIR分析を行ない図3のチャートを得た。

【0089】このポリアゾメチン溶液(A)をシリコンウェハー上に滴下し、スピコーター(2,000回転/分で30秒間)にかけて薄膜を作成し、100℃で5分間ブリベイクした後、ホットプレート上において300℃で1時間加熱した。得られた膜についてIR分析を行ない図4のチャートを得た。

【0090】次に、比較例1で合成したポリヒドロキシアミド(C)についてIR分析を行ない図5のチャートを得た。

【0091】この比較例1で合成したポリヒドロキシアミド(C)を溶解させたN-メチル-2-ピロリドン溶液をシリコンウェハー上に滴下し、スピコーター(2,000回転/分で30秒間)にかけて薄膜を作成し、100℃で5分間ブリベイクした後、ホットプレート上において300℃で1時間加熱した。得られた膜に

ついてIR分析を行ない図6のチャートを得た。

【0092】図3と図5のチャートはスペクトルが異なることからポリベンゾオキサゾール前駆体の構造が異なることが確認でき、さらに、図4と図6のチャートのスペクトルがほぼ一致することから、実施例3において焼付けて得られた膜は比較例1のポリヒドロキシアミドを焼付けて得られたポリベンゾオキサゾール膜と同等であることが確認できた。

【0093】ポジ型感光性樹脂組成物

10 実施例4

実施例1で得たポリアゾメチン溶液(A)0.25gとキノンジアジド化合物(2, 3, 4-トリス[1-オキシ-2-ジアゾナフトキノ-4-スルホニル]ベンゾフェノン)0.0278gを、光を遮断したサンプル瓶に入れ30分攪拌した。その後、0.5ミクロンのPKFEフィルターを通して不溶物を除去し、ポジ型感光性樹脂組成物(I)を得た。

【0094】得られたポジ型感光性樹脂組成物(I)をシリコンウェハー上に滴下し、スピコーターを用いてスロープ5秒間及び2,000回転を30秒間行った。その後、120℃で5分間ブリベイクを行い厚さ3.0μmのポリアゾメチン膜を得た。次に、パターンマスクで覆い、UV照射装置によりg線を300mJ/cm²照射し、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行った。その結果、2.8μm膜厚で、幅6μmの良好なパターンが得られた。

【0095】上記で得られたパターン膜をホットプレート上において300℃で1時間加熱したところ、膜厚は2.1μmとなりパターンの変形は認められなかった。また、加熱前後の膜のIR分析を行ったところ、3382cm⁻¹及び1627cm⁻¹付近のポリアゾメチンに由来する吸収が減少し、ポリベンゾオキサゾールに由来する1554cm⁻¹付近の吸収が現れたことから、ポリベンゾオキサゾールの前駆体であるポリアゾメチンのポリベンゾオキサゾール化が確認された。

【0096】実施例5

実施例4においてポリアゾメチン溶液(A)に代えて実施例2のポリアゾメチン溶液(B)を用いて同様に操作することにより、3.0μm膜厚で幅10μmの良好なパターンが得られた。

【0097】また、上記で得られたパターン膜をホットプレート上において300℃で1時間加熱し、加熱前後の膜のIR分析を行ったところ、同様にポリベンゾオキサゾール前駆体であるポリアゾメチンのポリベンゾオキサゾール化が確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたポリアゾメチン溶液(A)からの被膜の加熱前後の吸光分析スペクトルである。

【図2】実施例1で得られたポリアゾメチン溶液(A)及び比較例1で得られたポリヒドロキシアミド(C)か

らの被膜の加熱後の吸光分析スペクトルである。

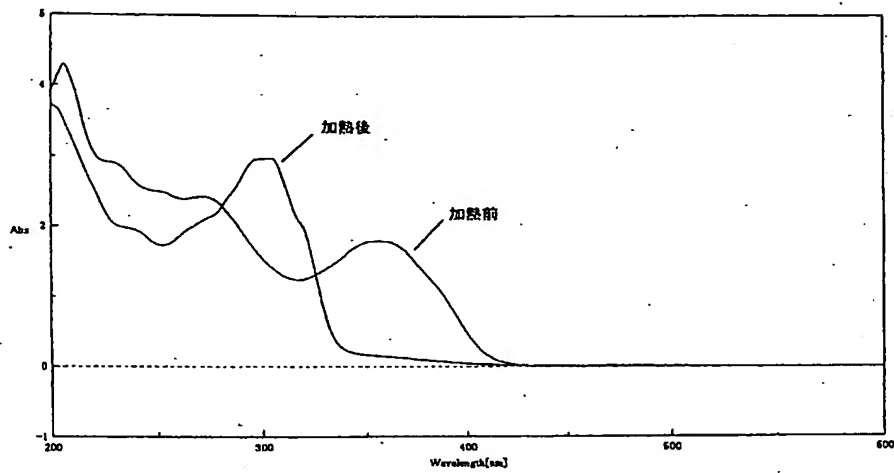
【図3】実施例1で得られたポリアゾメチン溶液(A)のIR分析チャートである。

【図4】実施例1で得られたポリアゾメチン溶液(A)からの被膜の加熱後のIR分析チャートである。

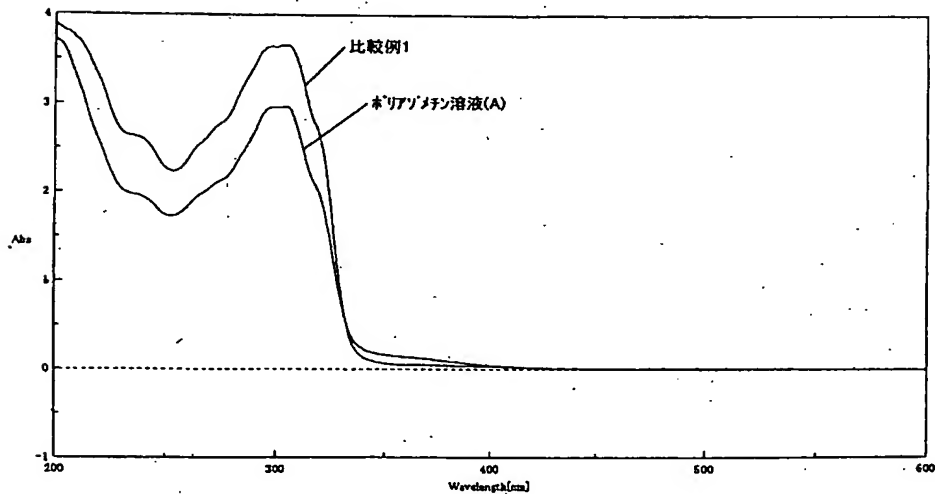
【図5】比較的1で得られたポリヒドロキシアミド(C)のIR分析チャートである。

【図6】比較的1で得られたポリヒドロキシアミド(C)からの被膜の加熱後のIR分析チャートである。

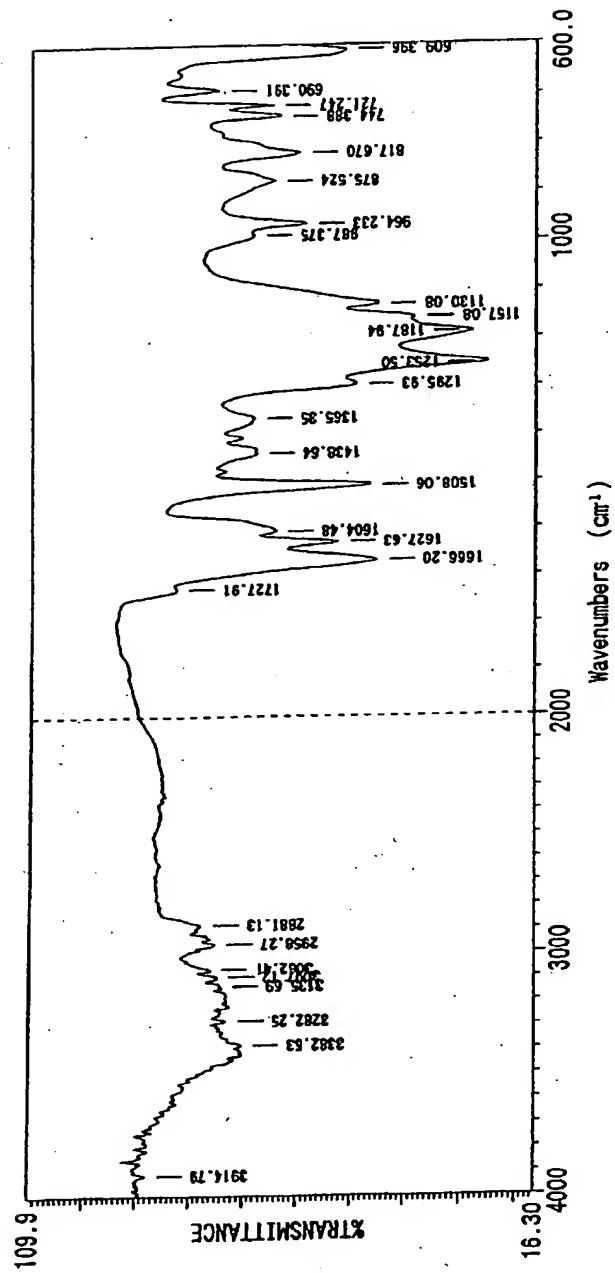
【図1】



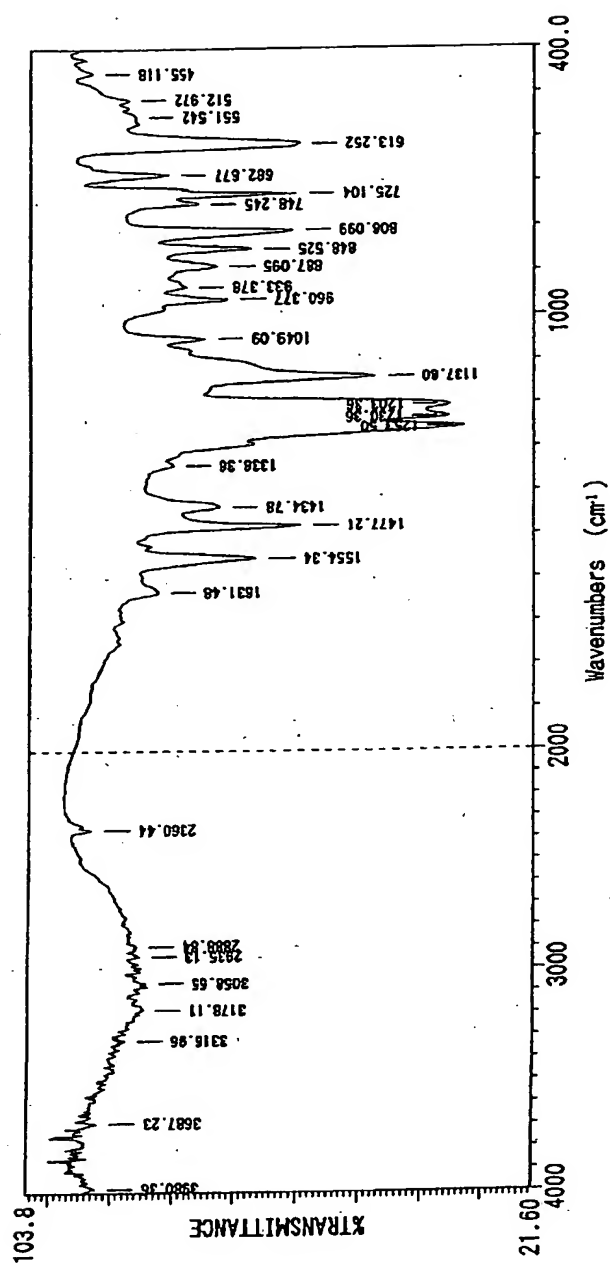
【図2】

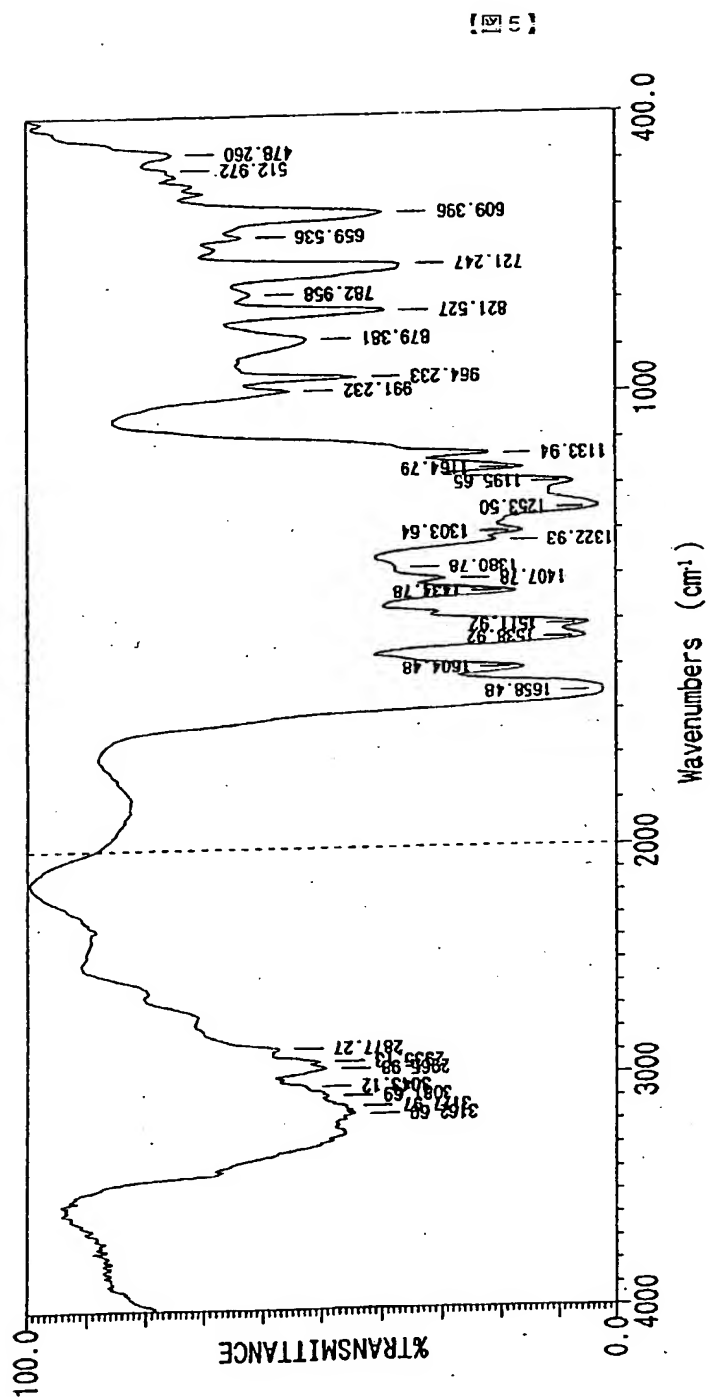


【図2】

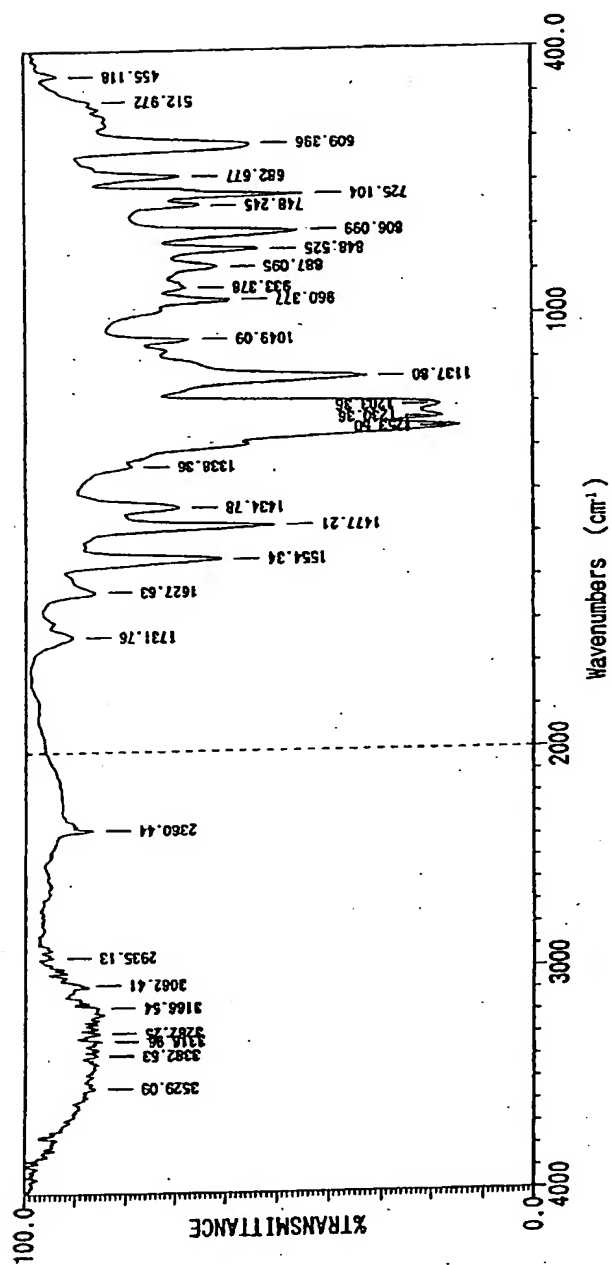


【図4】





【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 宮川 堅次
 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
 西ペイント株式会社内

(72)発明者 山中 一男
 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
 西ペイント株式会社内

(72)発明者 米原 洋一

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA10 AA13 AB15 AB16 AC01
AD03 BE01 CB26 CB45 FA17
4D075 BB26Z BB28Z BB40Y BB42Y
BB46Y BB93Z CA18 CA23
CB38 DA06 DB07 DB13 DB14
DB31 DC19 DC22 EA07 EB44
EB47 EC07
4J038 DJ001 NA11 NA14 NA21
PB09
4J043 PA02 PA04 PA19 PA20 PC015
PC016 PC065 PC115 PC116
PC145 PC146 PC155 PC156
QB15 QB44 RA03 SA06 SA54
SA55 SA71 SB01 SB02 TA09
TA47 TA48 TB01 TB02 UA042
UA052 UA062 UA082 UA121
UA122 UA131 UA132 UA141
UA142 UA151 UA152 UA161
UA162 UA221 UA222 UA261
UA262 UA311 UA362 UA381
UA382 UA421 UA422 UA431
UA432 UA621 UA622 UA711
UA712 UB011 UB021 UB061
UB121 UB131 UB132 UB141
UB151 UB161 UB211 UB221
UB271 UB281 UB291 UB301
UB311 UB351 UB401 UB402
VA021 VA061 XA03 XA15
XA16 XA19 YA06 YA19 ZA12
ZA31 ZA46 ZB03 ZB11 ZB22
ZB23 ZB50 ZB60